

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 03284

(54) Compositions formées de polyamide et de polyéthéramide et application textile de ces compositions.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 08 L 77/00; D 01 F 6/82, 6/90.

(22) Date de dépôt 19 février 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 33 du 20-8-1982.

(71) Déposant : Société anonyme dite : ATO.CHIMIE, résidant en France.

(72) Invention de : Louis Grandjean et Gérard Deleens.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Marc-Roger Hirsch, conseil en brevets,
34, rue de Bassano, 75008 Paris.

COMPOSITIONS FORMEES DE POLYAMIDE ET DE POLYETHERAMIDE
ET APPLICATION TEXTILE DE CES COMPOSITIONS.

La présente invention a pour objet des compositions particulières et se rapporte également aux fibres présentant des propriétés hydrophiles obtenues à partir de ces compositions ainsi qu'aux matériaux textiles résultant de l'emploi de ces fibres. Elle se rapporte également aux produits intermédiaires
5 utilisés pour l'obtention de ces compositions.

On connaît de nombreux polymères et copolymères pour l'obtention de fibres à partir desquelles sont fabriqués des matériaux textiles. L'inconvénient de ces matériaux textiles connus cependant est que leur toucher est relativement rêche et qu'ils se froissent aisément.

10 Les recherches aux fins de disposer de matériaux textiles plus agréables au toucher (c'est-à-dire au toucher plus doux), et moins froissables, ont montré que ces propriétés peuvent notamment être obtenues à partir de fibres (et donc du matériau textile qui en est formé) présentant des propriétés hydrophiles, auxquelles sont associées des propriétés antistatiques.

15 Il a été constaté par le passé que des fibres de nylon-4 ou des fibres d'Ultron® (dénomination commerciale d'une fibre textile 6,6 antistatique commercialisée par la Société Monsanto dont le canal central est bouché par intermittence par de la cire) absorbaient des quantités d'eau relativement importantes et donc conduisaient à des matériaux textiles à propriétés
20 hydrophiles, donc peu froissables et au toucher plus doux et à propriétés antistatiques. Ces matériaux ne sont toutefois pas totalement satisfaisants dans la mesure où, d'une part, le nylon-4 a tendance à se décomposer aisément dans les conditions du filage et conduit à des matériaux textiles colorés en jaune et où, d'autre part, l'Ultron® est d'un prix de revient relativement
25 onéreux, est très difficile à teindre (du fait de la cire présente) et perd aisément ses propriétés antistatiques, propriétés qui sont également d'un grand intérêt pour les matériaux textiles.

La présente invention a pour objet un matériau nouveau susceptible
• de former des fibres convenant à l'obtention d'un matériau textile présentant
30 des propriétés hydrophiles, c'est-à-dire d'un toucher doux, proche de celui

du coton, et dont la froissabilité est très faible et présentant en outre simultanément des propriétés antistatiques. Ces fibres conduisent à des fils texturables, tricotables, aptes à la réalisation d'articles d'habillement, aisés à teindre et ayant un comportement proche de celui des fibres
5 cellulosiques. Les matériaux textiles selon l'invention peuvent se laver à l'eau bouillante quoiqu'il soit préférable de les laver entre 30° et 60°C.

La présente invention a pour objet des compositions formées d'un homopolyamide et d'un polyétheramide, le polyétheramide étant formé du produit de la copolycondensation de motifs polyamides à extrémités
10 réactives avec des motifs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres:

- 1 — motifs polyamides diacides en fin de chaîne avec soit des motifs de polyétherdiols, soit des motifs polyéther-
diamines (par cyanoéthylation et hydrogénation du polyétherdiol);
 - 15 2 — motifs polyamides diaminés en fin de chaîne avec des motifs polyéthers à fins de chaîne carboxyliques,
- le poids moléculaire desdits polyétheramides étant compris entre 10.000 et 40.000.

Selon une forme de réalisation de l'invention, la teneur totale de
20 ces compositions en polyoxyéthylène diol est comprise entre 15 et 50%.

Selon une autre forme de réalisation de l'invention, l'homopolyamide résulte de la polycondensation de lactames ou d'amino-acides et consiste de préférence en un homopolyamide appartenant à la liste formée par PA-6, PA-6.6, PA-11, PA-12, PA-6.9 et PA-6.10.

25 Par polyétheramides, on entend aussi bien les polyétheramides séquencés (c'est-à-dire formés de blocs présentant une certaine longueur de chaîne de leurs divers constituants) que les polyétheramides statistiques (c'est-à-dire formés par l'enchaînement aléatoire des divers constituants monomériques).

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyétheramide est
30 préparé à partir de polyamide dicarboxylique et de polyoxyéthylène diol en présence de catalyseurs à base de Ti, Zr ou Hf.

De préférence, le polyamide dicarboxylique consiste en PA-6, PA-6.6, PA-11, PA-12, PA-6.10 ou PA-6.9.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le polyétheramide
35 est préparé selon la méthode décrite dans les brevets français Nos. 74-18913 et 77-26678 au nom de la Demanderesse, brevets cités à titre de référence et dont le contenu s'ajoute à la présente description.

La présente invention a également pour objet les fibres et fils obtenus à partir de ces compositions, contenant en outre de 0,3 à 0,8% de TiO_2 ainsi que les ingrédients habituellement employés tels que antioxydants, anti-ultraviolets, azureurs optiques, etc.

5 La présente invention se rapporte en outre à l'application textile de ces compositions et a notamment pour objet les matériaux textiles résultant de l'emploi de ces fils ou fibres dont le taux de gonflement est compris entre 20 et 80%, et plus particulièrement entre 20 et 40%.

10 D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description suivante et des exemples donnés à titre illustratif mais non limitatif.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 1000l, on introduit 150 kg de polyamide-6 dicarboxylique de poids moléculaire moyen 1500 obtenu par polycondensation de
15 l' ϵ -caprolactame en présence d'acide adipique. On ajoute 150 kg de polyoxyéthylène diol de poids moléculaire moyen 1500 et 0,9 kg de tétrabutylorthozirconate. Le mélange réactionnel est chauffé sous vide de 1 Torr à 150°C pendant 5h, avec une bonne agitation.

Le produit (I) obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- 20 — Viscosité intrinsèque 1,30
— Point de fusion 190°C.

La viscosité intrinsèque est déterminée à 25°C en solution à 0,5% en poids dans le métacrésol.

Ce produit (I) contient 50% en poids de polyoxyéthylène diol.

25 Dans une extrudeuse, on effectue ensuite le mélange de 50 parties du produit (I) avec 50 parties de polyamide-11 homopolymère, de grade textile, en présence des additifs antioxydants et anti-ultraviolets nécessaires.

Le composant obtenu présente les propriétés physiques suivantes:

- 30 — Viscosité intrinsèque 1,14
— Point de fusion 164°C.

Le produit est ensuite filé avec une vitesse d'embobinage de 3 000 m/mn. On obtient un fil présentant des propriétés hydrophiles et antistatiques dont les propriétés sont indiquées dans le Tableau ci-après.

• Fil : 165 dtex, 30 brins.

EXEMPLE 2

On effectue dans une extrudeuse le mélange de 30 parties du produit (I) avec 70 parties de polyamide-11 homopolymère de grade textile, en présence des additifs appropriés.

5 Le produit obtenu présente les propriétés physiques suivantes:

- Viscosité intrinsèque 1,07
- Point de fusion 175°C.

Le produit est filé comme dans l'Exemple 1. Il présente les propriétés consignées dans le Tableau ci-après.

10 EXEMPLE 3

Selon le même mode opératoire que dans l'Exemple 1, on fait réagir 150 kg de polyamide-12 dicarboxylique (obtenu par polycondensation de dodécactame en présence d'acide adipique), de poids moléculaire 1500, avec 150 kg de polyoxyéthylène diol, de poids moléculaire 1500, en présence de 0,9 kg de

15 tétrabutylorthozirconate.

Le produit (II) obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- Viscosité intrinsèque 1,45
- Point de fusion 170°C.

Ce produit contient 50% en poids du polyoxyéthylène diol utilisé initialement.

20 On effectue dans une extrudeuse un mélange de 50% du produit (II) avec 50 parties de polyamide-11 homopolymère, de grade textile, en présence des additifs appropriés.

Le produit obtenu présente les propriétés physiques suivantes:

- Viscosité intrinsèque 1,18
- 25 - Point de fusion 174°C.

Le produit est filé comme dans l'Exemple 1. Il présente les propriétés consignées dans le Tableau ci-après.

EXEMPLE 4

30 On effectue dans une extrudeuse un mélange de 30 parties du produit avec 70 parties de polyamide-11 homopolymère, de grade textile, en présence des additifs appropriés.

Le produit obtenu présente les propriétés physiques suivantes:

- Viscosité intrinsèque 1,12
- Point de fusion 180°C.

35 Le produit est filé comme dans l'Exemple 1. Il présente les propriétés consignées dans le Tableau ci-après.

TABLEAU

Exemple	Titre (dtex)	Taux de reprise d'H ₂ O (%)	Taux de gonflement (%)	Temps de demi-décharge (s)
Témoin PA.11 pur	165	1/1	5/9	1860
1	"	4/3	36/4	3
2	"	2/5	23/5	6
3	"	2/0	23/1	3
4	"	1/9	16/3	8
5	"	3/8	32/5	3
ULTRON	"	4/5	16/8	39
COTON	"	6/9	43/4	43

EXEMPLE 5

On effectue dans une extrudeuse un mélange de 30 parties du produit (I) avec 70 parties de polyamide-6 homopolymère, de grade textile, en présence des additifs appropriés.

5 Le produit obtenu présente les propriétés physiques suivantes:

— Viscosité intrinsèque 1,10

— Point de fusion 210°C.

Le produit est filé comme dans l'Exemple 1. Il présente les propriétés consignées dans le tableau ci-avant. †

10 Ce tableau contient un récapitulatif des résultats obtenus pour les différents composés des Exemples 1 à 5 testés, et les résultats obtenus pour des témoins consistant en polyamide-11 pur, en Ultron® et en coton (Exemples 6 à 8). Les mesures effectuées sont le taux de reprise d'eau (%), le taux de gonflement (%) et le temps de demi-décharge (1).

15 Le temps de demi-décharge est déterminé sous un taux d'humidité relative de 40% et une température de 20°C à l'aide de l'appareil "Static Voltmeter" de Rothschild. L'éprouvette sur laquelle ce test est effectué est disposée entre les bornes de l'appareil; la différence de potentiel entre ces bornes est de 100 Volts et l'on mesure le temps nécessaire pour que cette différence de
20 potentiel soit ramenée à 50% de sa valeur initiale, c'est-à-dire: 50 Volts. Le caractère antistatique est d'autant meilleur que le temps de demi-décharge est plus faible.

Dans la présente description et dans les revendications auxquelles elle donne lieu on entend :

- 25 - par taux de gonflement, le taux de gonflement mesuré après immersion pendant 4 heures dans de l'eau distillée à 20°C puis centrifugation,
- par taux de reprise d'eau, le rapport

$$\frac{\text{masse en atmosphère normale} - \text{masse anhydre}}{\text{masse anhydre}} \times 100$$

30 déterminé après mise en équilibre en atmosphère normale (taux d'humidité = 65°C, température = 20°C)

Bien entendu, la présente invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits et représentés; elle est susceptible de nombreuses
35 variantes accessibles à l'homme de l'art, suivant les applications envisagées et sans que l'on ne s'écarte de l'esprit de l'invention.

REVENDEICATIONS

1.- A titre de produits industriels nouveaux, des compositions formées d'un homopolyamide et d'un polyétheramide, le polyétheramide étant formé du produit de la copolycondensation de motifs polyamides à extrémités réactives avec des motifs polyéthers à extrémités réactives, telles que, entre autres :

- 1 — motifs polyamides diacides en fin de chaîne avec soit des motifs de polyétherdiols, soit des motifs polyétherdiamines (par cyanoéthylation et hydrogénation du polyétherdiol);
 - 2 — motifs polyamides diaminés en fin de chaîne avec des motifs polyéthers à fins de chaîne carboxyliques,
- le poids moléculaire desdits polyétheramides étant compris entre 10.000 et 40.000.

2.- Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que la teneur totale de ces compositions en polyoxyéthylène diol est comprise entre 15 et 50%.

3.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que l'homopolyamide résulte de la polycondensation de lactames ou d'acides-amino et consiste de préférence en un homopolyamide appartenant à la liste formée par PA-6, PA-6.6, PA-11, PA-12, PA-6.9 et PA-6.10.

4.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyétheramides sont des polyétheramides séquencés.

5.- Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que les polyétheramides sont des polyétheramides statistiques.

6.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le polyétheramide est préparé à partir de polyamide dicarboxylique et de polyoxyéthylène diol en présence de catalyseurs à base de Ti, Zr ou HF.

7.- Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le polyamide dicarboxylique consiste en PA-6, PA-6.6, PA-11, PA-12, PA-6.10 ou PA-6.9.